

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328644

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/10	P T V		11/10	P T V

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-57314

(22) 出願日 平成9年(1997)3月12日

(31) 優先権主張番号 特願平8-86260

(32) 優先日 平8(1996)4月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000105947

サカタインクス株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号

(72) 発明者 土屋 達郎

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号

サカタインクス株式会社内

(72) 発明者 大塚 茂

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号

サカタインクス株式会社内

(72) 発明者 藤原 正志

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号

サカタインクス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 吐出オリフィスの目詰まりのない、インクジェット記録用インク組成物を提供すること。

【解決手段】 水性媒体中に顔料と、重合度2～10のポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中に顔料と、重合度2～10のポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【請求項2】 水性媒体中に顔料と水性樹脂と、重合度2～10のポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【請求項3】 ポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物の含有量が、インクジェット記録用インク組成物全重量の0.5～30重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項4】 前記水性樹脂が、炭素数8～20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと炭素数1～7のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸との共重合体である、請求項2記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用インク組成物に関し、より詳しくは記録ヘッドのオリフィスよりインクを飛翔させて記録を行うインクジェット記録装置用の、吐出オリフィスの目詰まりのないインクジェット記録用インク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、高集積のヘッドを使用することにより、高解像の記録画像が高速に得られるため、近年各種プリンター、コピー、ファクシミリ等への応用、開発が盛んに行われている。

【0003】このようなインクジェット記録法は、インクジェット記録用インク組成物の液滴を飛翔させ、これを被記録材に付着させて記録を行うものである。前記インクジェット記録用インク組成物としては、染料又は顔料及びこれを溶解又は分散する水性媒体(水及び/又は水混和性溶剤)を主成分とし、必要に応じて水性樹脂及び/又は添加剤が添加されている。この様な記録法には、液滴の発生方法や液滴の飛翔方向の制御方法が異なる種々の方法がある。例えば、飛翔液滴の発生方法としては、ピエゾ振動子によりインクジェット記録用インク組成物に圧力を加える方法、インクジェット記録用インク組成物に静電界をかけその引力を利用する方法、インクジェット記録用インク組成物に熱エネルギーを加えてその際発生する圧力を利用する方法等が知られている。

【0004】従って、良好な記録を行うためには、使用されるインクジェット記録用インク組成物が液滴の発生方法或いは液滴の飛翔方向の制御方法に応じ最適な物性値、例えば、粘度、表面張力、比抵抗、誘電率等を有す

る必要がある。そして、いずれの方式においても、インクジェット記録用インク組成物は、長期間の保存或いは記録の休止中に液媒体の気化或いは構成成分の変化等により、固形分が生じてはならない。これは、一般にインクジェット記録装置の吐出オリフィスは、微細な穴(直径50 $\mu$ m程度)であるため、固形分の発生は目詰まりの原因になり液滴が吐出しなくなる場合が生じるからである。また、吐出停止が生じないまでも、固形分の発生は、均一な液滴の発生或いは液滴の安定な飛翔等に対して悪影響を及ぼし吐出安定性、吐出応答性が低下し、同時に画像品質も低下させる原因となる。また、インクジェット記録用インク組成物の構成成分が化学変化を起こすと、調合時に所望の値に調整されたインクジェット記録用インク組成物の物性値が変化し、吐出安定性、吐出応答性が低下し、同時に画像品質も低下してしまう。

【0005】現状、インクジェット記録用インク組成物の色材としては染料が一般に用いられており、印字画像の耐水性、耐光性が不十分なものが多い。このため、耐水性、耐光性の良好な顔料を使用したインクジェット記録用インク組成物が求められている。しかしながら、顔料を使用すると吐出オリフィスの目詰りが発生しやすいという問題点を抱えている。

【0006】特開平3-152170号公報には、ポリグリセリンを含有するインクジェット記録液が開示されている。この公報には、染料を含有するインクジェット記録液のみが具体的に記載されており、顔料を含有するものについては具体的に開示されていない。また、グリセリン等の多価アルコールにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加してなる化合物を含有するインク組成物が従来から知られているが(例えば、特開平4-18465号公報)、吐出オリフィスの目詰まり防止については十分な効果が得られていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、吐出オリフィスの目詰まりのない、インクジェット記録用インク組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく研究を重ねた結果、インクジェット記録用インク組成物に重合度2から10のポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物を含有させることにより、これらの課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】即ち、本発明は水性媒体中に顔料と、重合度2から10のポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物を含有するインクジェット記録用インク組成物に関する。また、本発明は水性媒体中に顔料と水性樹脂と、重合度2から

10のポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物を含有するインクジェット記録用インク組成物に関する。さらには、前記ポリグリセリン1モル当たり5～90モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物の含有量が、インクジェット記録用インク組成物全重量の0.5～30重量%の範囲にあるインクジェット記録用インク組成物に関する。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳しく説明する。

【0011】本発明のインクジェット記録用インク組成物で使用するポリグリセリンにエチレンオキシドを付加してなる化合物としては、ポリグリセリン1モル当たり5～90モル、好ましくは、10～40モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物が使用できる。エチレンオキシドの付加モル数が5モルより小さいと吐出応答性が低下し、エチレンオキシドの付加モル数が90モルより大きくなると、インク粘度の上昇や流動性の低下があり使用が困難となる。

【0012】また、上記ポリグリセリンの重合度は、好適には2～10程度の範囲である。

【0013】尚、ポリグリセリンにエチレンオキシドを付加してなる化合物の使用量としては、インクジェット記録用インク組成物全体に対して、0.5～30重量%、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%で使用できる。使用量が0.5重量%より少ないと、吐出オリフィスの目詰まりが防止できず、吐出応答性が保てない。一方、30重量%より多くなると、必要以上にインク粘度が上昇したり流動性が低下する。

【0014】また、本発明のインクジェット記録用インク組成物で使用する顔料としては、水性媒体中に分散可能な公知の無機及び有機顔料が使用でき、特に表面処理により水性媒体に濡れやすいものが好ましい。

【0015】ここで使用可能な無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミニウムレッド、カドミニウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。

【0016】尚、顔料の使用量としては、インクジェット記録用インク組成物全体に対して1～30重量%程度、好ましくは2～10重量%であり、使用量が少なくなると色濃度が低下し、一方、多くなるとインク粘度の上昇や流動性の低下があり好ましくない。

【0017】また、本発明のインクジェット記録用インク組成物で使用する水性媒体としては、従来から本発明にかかわる技術分野で一般的に使用されている水、或いは水混和性溶剤を使用することができる。

【0018】ここで、水混和性溶剤としては、低級アルコール類、多価アルコール類とその誘導体、含窒素環状化合物等が挙げられる。

【0019】具体的には、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール誘導体、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等の含窒素環状化合物等が利用できる。

【0020】尚、水混和性溶剤として、アセトンや酢酸エチル等は印字装置に損傷を与える可能性があり好ましくない。

【0021】また、得られる印刷物に高い定着性、耐水性が要求される場合及びインクジェット記録用インク組成物に高い顔料分散性が要求される場合は、必要に応じて、水性樹脂、水性樹脂を水性媒体中に溶解又は分散するために使用する塩基性化合物をインクジェット記録用インク組成物に加えることもできる。

【0022】ここで、水性樹脂としては、本発明に関わる技術分野で一般的に使用されているものを使用することができる。

【0023】具体的には、重量平均分子量5000～30000の範囲にある、本願出願人が出願している特願平7-255223号に記載している水性樹脂、アクリル酸アルキルエステル（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸-ハーフエステル共重合体等が挙げられる。特に好ましくは炭素数8～20のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルと炭素数1～7のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸との共重合体が使用できる。

【0024】尚、前記水性樹脂は、インクジェット記録用インク組成物に対して0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%の範囲で含有することが望ましい。

【0025】また、水性樹脂を水性媒体に溶解するための塩基性化合物としては、NaOH、KOH等のアルカリ金属の水酸化物、ブチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノ-

ルアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モルホリン、アンモニア水等を使用することができる。

【0026】また、本発明のインクジェット記録用インク組成物には、更に、必要に応じて界面活性剤、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0027】以上の成分を用いてインクジェット記録用インク組成物を製造する方法としては、まず、顔料、ポリグリセリンにエチレンオキサイドを付加してなる化合物、水性媒体、必要に応じて水性樹脂、塩基性化合物、界面活性剤、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤等を混合した後、各種分散機、例えばボールミル、ローミル、サンドミル等を利用して顔料を分散し、さらに残りの材料を添加混合する方法が利用できる。

【0028】本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機に用いられる粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、処理時間を長くする、処理速度を遅くする、分散後フィルターや遠心分離機等で分級する等の手段が

用いられる。  
【0029】以下、実施例でもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、特にことわりのない限り、「部」は、「重量部」を表す。

#### 【0030】

##### 【実施例】

【実施例1】カーボンブラック (C.I. Pigment Black 7、三菱化学 (株) 社製) 5.0部、ノニオン系顔料分散剤0.5部、ポリグリセリン (重合度: 4) に5モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部、ジエチレングリコール6.0部、イオン交換水8.1部を加え、1時間プレミキシングを行った後、サンドミルを使用して常法に従い顔料分散を行い、更に、イオン交換水を74.7部を加え、インクジェット記録用インク組成物1を得た。

【0031】【実施例2】攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、酢酸エチル350部を仕込み、75~85℃に加熱した後、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸ステアレート25部、メタクリル酸37.5部、メタクリル酸メチル187.5部とジターシャリーブチルパーオキサイド2.5部の混合物を2時間かけて滴下した。さらに同温度に保ちながら、2時間重合させた後、溶剤を減圧下に留去し、重量平均分子量11000のアクリル系樹脂を得た。

【0032】上記アクリル系樹脂90部、ジメチルエタノールアミン12部、イオン交換水250部を反応容器に入れ、攪拌しながらウォーターバスで70℃に加熱し、加熱溶解させ水溶性樹脂ワニスを得た。

【0033】該水溶性樹脂ワニス4.0部、カーボン

ブラック (C.I. Pigment Black 7、三菱化学 (株) 社製) 5.0部、ポリグリセリン (重合度: 4) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部、ジエチレングリコール6.0部、イオン交換水8.1部を加え、1時間プレミキシングを行なった後、サンドミルを使用して常法に従い顔料分散を行ない、更に、イオン交換水71.2部を加え、インクジェット記録用インク組成物2を得た。

【0034】【実施例3】実施例2のポリグリセリン (重合度: 4) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン (重合度: 4) に5モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用インク組成物3を得た。

【0035】【実施例4】実施例2のポリグリセリン (重合度: 4) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン (重合度: 4) に90モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用インク組成物4を得た。

【0036】【実施例5】実施例2のポリグリセリン (重合度: 4) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン (重合度: 2) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用インク組成物5を得た。

【0037】【実施例6】実施例2のポリグリセリン (重合度: 4) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン (重合度: 6) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用インク組成物6を得た。

【0038】【実施例7】実施例2のポリグリセリン (重合度: 4) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン (重合度: 10) に20モルのエチレンオキサイドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用インク組成物7を得た。

【0039】【実施例8】実施例2のカーボンブラック 5.0部に代えて、銅フタロシアニンブルー (C.I. Pigment Blue 15:3、大日本インキ化学工業 (株) 社製) 5.0部を用いて、インクジェット記録用インク組成物8を得た。

【0040】【実施例9】実施例2のカーボンブラック 5.0部に代えて、ジメチルキナクリドン (C.I. Pigment Red 122、大日本インキ化学工業 (株) 社製) 5.0部を用いて、インクジェット記録用インク組成物9を得た。

【0041】【実施例10】実施例2のカーボンブラック 5.0部に代えて、ジスアゾイエロー (C.I. Pigment

10

20

30

40

50

Yellow 83、Hoechst社製）5.0部を用いて、インクジェット記録用インク組成物10を得た。

【0042】〔実施例11〕実施例2のジエチレングリコール6.0部の代わりに、ポリグリセリン（重合度：4）に20モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物6.0部を用い、インクジェット記録用インク組成物11を得た。

【0043】〔実施例12〕実施例2で作製した水溶性樹脂ワニス4.0部、カーボンブラック（C.I. Pigment Black 7、三菱化学（株）社製）5.0部、ポリグリセリン（重合度：4）に20モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物20.0部、イオン交換水5.0部を加え、1時間プレミキシングを行なった後、サンドミルを使用して常法に従い顔料分散を行ない、更に、イオン交換水66.0部を加え、インクジェット記録用インク組成物12を得た。

【0044】〔比較例1〕実施例2のポリグリセリン（重合度：4）に20モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン（重合度：4）に3モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用インク組成物13を得た。

【0045】〔比較例2〕実施例2のポリグリセリン（重合度：4）に20モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物5.7部の代わりに、ポリグリセリン（重合度：4）に95モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物5.7部を用い、インクジェット記録用\*

\*インク組成物14を得た。

【0046】〔比較例3〕実施例1のポリグリセリン（重合度：4）に5モルのエチレンオキシドを付加してなる化合物5.7部を、ジエチレングリコールに置き換えインクジェット記録用インク組成物15を得た。

【0047】〔実施例1～12及び比較例1～3の評価〕実施例1～12及び比較例1～3の評価で得られたインクジェット記録用インク組成物1～15の吐出オリフィスの目詰まりの評価試験を以下の方法により行ない、その結果を表1に示した。

【0048】〔吐出オリフィスの目詰まり〕記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて、液滴を発生させ記録を行うオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置のヘッドに試験インキを充填し、キャップをせずに20℃の雰囲気温度下3日放置し、印字が可能となる条件から吐出オリフィスの目詰まりを評価した。

【0049】

A：吐出オリフィスのクリーニング0回で印字可能

B：吐出オリフィスのクリーニング1又は2回で印字可能

C：吐出オリフィスのクリーニング3～5回で印字可能

D：吐出オリフィスのクリーニング6回以上で印字可能

E：吐出オリフィスのクリーニングを何回しても印字不可能

【0050】

【表1】

	インクジェット記録用インク組成物	吐出オリフィスの目詰まり
実施例 1	1	B
2	2	A
3	3	B
4	4	A
5	5	A
6	6	A
7	7	A
8	8	A
9	9	A
10	10	A
11	11	A
12	12	A
比較例 1	13	C
2	14	C
3	15	E

【0051】

【発明の効果】以上、実施例を挙げて具体的に説明したように、本発明のインクジェット記録用インク組成物は、重合度2から10のポリグリセリンに5～90モル

のエチレンオキシドを付加してなる化合物を用いたことにより、顔料分散型の水性インクにおいても吐出オリフィスの目詰まりを防止することが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 石川 裕之  
大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目23番37号  
サカティンクス株式会社内